

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 5/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/09108 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Februar 1999 (25.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04898 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. August 1998 (06.08.98) (30) Prioritätsdaten: 197 35 717.2 18. August 1997 (18.08.97) DE (71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder: MINKS, Peter; Franz-Werfel-Strasse 2 b, D-84503 Altötting (DE). SCHUSTER, Johann; Feuchter Strasse 3, D-84556 Kastl (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, HU, JP, NO, PL, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: LOW-VISCOSITY REFRIGERATING BRINES WITH IMPROVED CORROSION CONTROL (54) Bezeichnung: NIEDRIGVISKOSE KÜHLSOLEN MIT VERBESSERTEM KORROSIONSSCHUTZ (57) Abstract <p>The invention relates to low-viscosity, aqueous refrigerating brines based on alkali metal acetates and/or formates with improved corrosion control. Said refrigerating brines are characterized in that they contain 0.2-5 wt.% alkali metal sulfites or pyrosulfites, in particular 1-2.5 wt.% of these sulfites. The inventive brines contain in addition: 0.3-5 wt.% alkaline substances from the alkali carbonate, hydroxide, borate and phosphate groups, as well as 0-0.3 wt.% alkali silicate and 0.02-0.2 wt.% stabilizers from the triazole, benzimidazole and/or mercaptothiazole groups. The novel refrigerating brines have very low corrosion rates, in particular in the case of steel and cast iron.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft niedrigviskose, wäßrige Kühlsole auf Basis inhibierter Alkalimetallacetate und/oder -formiate mit verbessertem Korrosionsschutz, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Kühlsole 0,2 bis 5 Gew.-% Alkalimetallsulfite oder Pyrosulfite enthalten, insbesondere 1 bis 2,5 Gew.-% dieser Sulfite. Die erfindungsgemäßen Sole enthalten weiterhin 0,3 bis 5 Gew.-% basischer Substanzen aus der Gruppe der Alkalicarbonate, -hydroxide, -borate und -phosphate sowie 0 bis 0,3 Gew.-% Alkalisilicate und 0,02 bis 0,2 Gew.-% Stabilisatoren aus der Gruppe der Triazole, Benzimidazole und/oder Merkaptothiazole. Die neuen Kühlsole ergeben sehr niedrige Korrosionsraten, insbesondere bei Stahl und Gußeisen.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

Niedrigviskose Kühlsolen mit verbessertem Korrosionsschutz

Kühlsolen auf Basis wäßriger Lösungen organischer Salze haben eine deutlich niedrigere Viskosität als Solen auf Basis von Ethylenglykol oder Propylenglykol, insbesondere bei tiefen Temperaturen im Bereich von -20 bis -40 °C. Ein weiterer Vorteil ist ihre physiologische Unbedenklichkeit, so daß sie bevorzugt im Lebensmittelsektor zur indirekten Kühlung (zum Beispiel Gefriertrocknung, Tiefkühlmöbel) eingesetzt werden. Ein hoher Wasseranteil von über 40 Gew.-% macht die Solen unbrennbar. Durch die niedrige Viskosität sind erhebliche Energieeinsparungen beim Umpumpen erzielbar. Durch den hohen Wasseranteil werden außerdem vorteilhafte wärme- und kältetechnische Eigenschaften erzielt, zum Beispiel eine hohe spezifische Wärme und eine hohe Wärmeübergangszahl.

15

20

In DE-A-44 12 954 (EP-A-0 677 563) werden wäßrige Kaliumformiatlösungen als Kälte-träger vorgeschlagen, die bis zu 55 Gew.-% des Formiats enthalten und bis -55 °C verwendbar sind. Diese Solen enthalten als Inhibitor 1,2,4-Triazol und/oder Borax. In Abwesenheit von Borax wird zur Kontrolle des pH-Wertes ein pH-Indikator, vorzugsweise Phenolphthalein, zugesetzt. In DE-A-41 07 442 werden funktionelle Flüssigkeiten als Wärme- und Kälte-träger beschrieben, welche im wesentlichen Kaliumacetat und Kaliumcarbonat als wäßrige Lösung enthalten und die mit geringen Mengen an Kaliumfluorid, Alkalisalzen von Kieselsäuren und bekannten Inhibitoren, zum Beispiel Benzotriazol, korrosionsinhibiert sind.

25

30

35

Ein großes Problem der genannten Kühlflüssigkeiten ist die durch Sauerstoff verursachte Korrosion metallischer Werkstoffe, insbesondere die Korrosion von Eisenmetallen (Eisen, Nickel, Kobalt). Selbst wenn das Kühlsystem sorgfältig mit Stickstoff gespült wird, ist es in der Praxis kaum zu vermeiden, daß auf längere Sicht wieder Luft eindringt. Die üblichen Inhibitoren aus der Gruppe der Silicate, Phosphate und aromatischen Triazole sind auf Dauer nicht wirksam genug, um Bauteile aus Eisenmetallen, insbesondere aus Stahl oder Grauguß, zu schützen.

Während konzentrierte, wäßrige Lösungen mit einem Gehalt von mehr als 40 Gew.-% an Kaliumformiat oder Kaliumacetat, welche die genannten Inhibitoren enthalten, in der Regel wenig korrosiv wirken, gilt dies nicht für verdünnte Lösungen. Bei zunehmender Verdünnung mit Wasser entstehen durch Hydrolyse

5 Ameisensäure aus Formiaten und Essigsäure aus Acetaten, was schließlich zu einem Abfall des pH-Wertes und einem Anstieg der Korrosionsrate führt.

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige, niedrigviskose Kühlsolen, die Metallsalze kurzkettiger Carbonsäuren enthalten, wobei Kaliumformiat und/oder Kaliumacetat

10 bevorzugt sind. Der Salzgehalt liegt in der Regel zwischen 20 und 60 Gew.-%, je nach gewünschter Frostsicherheit. Aufgabe der Erfindung war es, einen Kälteträger zu finden, der auch in wäßriger Verdünnung in einem Frostsicherheitsbereich von -10 bis -40 °C einen guten Korrosionsschutz aufweist. Ein weiteres Ziel war, dem Anwender durch einfaches Mischen eines Konzentrates mit hoher Frostsicherheit

15 und Wasser die Zubereitung einer gebrauchsfertigen Kühlsole gemäß seinen Frostschutzvorgaben zu ermöglichen. Es soll damit auch vermieden werden, daß der Anwender für jede Einstellung auf eine bestimmte Frostsicherheit einen speziell abgestimmten Inhibitorensatz zugeben muß. Die dem Konzentrat zugegebenen Inhibitoren sollen selbst eine frostschützende Wirkung aufweisen, ohne die

20 Viskosität wesentlich zu erhöhen. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man dem Kälteträger auf Basis von Kaliumformiat und/oder -acetat eine wirksame Menge eines Sulfits beimischt, wobei überraschend gefunden wurde, daß sich die zugesetzten Sulfite in einer Menge von 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3, insbesondere 1,5 bis 2,5 Gew.-% selbst bei -40 °C noch vollständig lösen. Innerhalb

25 der Gruppe der Sulfite werden Alkalimetallsulfite bevorzugt, insbesondere Natrium- und Kaliumsulfite. Es können jedoch auch saure Sulfite (Bisulfite, Pyrosulfite) eingesetzt werden, die in der Regel besser löslich sind als die normalen Sulfite. Als zusätzliche Schutzmaßnahme ist es empfehlenswert, den geschlossenen Kühlmittelkreislauf mit Stickstoff zu inertisieren, um eine Oxidation des Sulfits oder

30 Hydrogensulfits zu vermeiden.

Zusätzlich werden den erfindungsgemäßen Kühlsolen alkalische Stoffe wie zum Beispiel Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kali- und/oder Natronlauge, Kaliumphosphate und Borax zum Anheben des pH-Wertes zugegeben, um auch bei der Verdünnung der oben genannten Konzentrate noch eine genügende

5 Reservealkalität zu garantieren. Die erforderlichen Zusatzmengen liegen zwischen 0,3 und 5 Gew.-%. Weiterhin werden bekannte Buntmetallinhibitoren für Kupfer, Rotguß und Messing aus der Gruppe der Triazole, Imidazole, Benzotriazole (bevorzugt 1,2,4-Benzotriazol, 1H-Benzotriazol) und der Mercaptobenzthiazole in Mengen von 0,02 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt. Zur Verbesserung des

10 Korrosionsschutzes an Aluminiumwerkstoffen können Silicate, beispielsweise Natriummetasilicat, Wasserglas, Kaliumsilicate in einer Menge von bis zu 0,3 Gew.-% verwendet.

Zur Prüfung des Korrosionsverhaltens wird die in der Technik weit verbreitete

15 Untersuchung gemäß ASTM D 1384-94 angewandt, die unter Luftsauerstoffdurchleitung (6 l Luft/h) bei einer Temperatur von 88 °C über einen Zeitraum von 336 h durchgeführt wird. Dies simuliert nicht nur den unvermeidlichen Luftzutritt in die Kühlsole, sondern auch das Verhalten bei höheren Temperaturen. Bekanntlich müssen kältetechnische Anlagen in regelmäßigen Abständen abgetaut

20 werden, was durch eine sogenannte Warmsole, das heißt mit einer Sole einer Temperatur von + 50 bis + 80 °C bewerkstelligt werden kann.

Folgende Beispiele zeigen die Zusammensetzung und das Korrosionsverhalten im obigen ASTM-Test unverdünnt und in Verdünnung mit entsalztem Wasser. Zum

25 Vergleich sind die Korrosionswerte ohne den erfindungsgemäßen Zusatz von Sulfiten aufgeführt (Vergleichsbeispiele 1 bis 4). Prozentangaben beziehen sich - falls nicht anders angegeben - auf Gewichtsprozent. Die Differenz zu 100 Gew.-% ist jeweils entmineralisiertes Wasser.

Beispiel 1

	46 %	Kaliumacetat
	3 %	Kaliumcarbonat
5	1 %	Natriumsulfit
	0,05 %	Kaliumphosphat
	0,1 %	1H-Tolyltriazol
	0,05 %	1H-Benzotriazol

10 Vergleichsbeispiel 1 (Stand der Technik)

	46 %	Kaliumacetat
	3 %	Kaliumcarbonat
	0,05 %	Kaliumphosphat
15	0,1 %	1H-Tolyltriazol
	0,05 %	1H-Benzotriazol

Korrosionswerte nach ASTM D 1384-94 (Abtrag in g/m²)

20		Beispiel 1		Vergleichsbeispiel 1	
	Metall	unverdünnt	1:1 verdünnt	unverdünnt	1:1 verdünnt
	Kupfer	-1,0	-1,3	-1,4	- 1,2
	Messing	-2,3	-2,0	-3,0	- 1,8
	Stahl	-2,7	-4,3	-5,3	-110,8
25	Gußeisen	-1,1	-1,7	-2,2	- 18,3

Beispiel 2

	45 %	Kaliumformiat
30	2 %	Kaliumhydroxid
	2 %	Natriummetabisulfit
	0,1 %	1H-Benzotriazol

Vergleichsbeispiel 2

45 % Kaliumformiat
 2 % Kaliumhydroxid
 0,1 % 1H-Benzotriazol

Korrosionswerte nach ASTM D 1384-94 (Abtrag in g/m²)

Metall	Beispiel 2		Vergleichsbeispiel 2	
	unverdünnt	1:1 verdünnt	unverdünnt	1:1 verdünnt
Kupfer	-0,9	-1,6	- 6,1	-25,0
Messing	-2,2	-2,7	-33,2	-42,0
Stahl	-1,2	-1,2	- 6,9	- 1,0
Gußeisen	-1,3	-1,9	-11,2	-42,6

Beispiel 3

46 % Kaliumformiat
 3 % Kaliumcarbonat
 1,5 % Natriumsulfit
 0,05 % Natriumsilicat
 0,05 % 1H-Benzotriazol

Vergleichsbeispiel 3

46 % Kaliumformiat
 3 % Kaliumcarbonat
 0,05 % Natriumsilicat
 0,05 % Natriumsilicat

Korrosionswerte nach ASTM D 1384-94 (Abtrag in g/m²)

	Beispiel 3		Vergleichsbeispiel 3	
Metall	unverdünnt	1:1 verdünnt	unverdünnt	1:1 verdünnt
Kupfer	- 0,3	-6,3	-11,3	-15,0
Messing	- 0,6	-5,5	- 4,5	- 6,5
Stahl	+0,01	-1,8	- 8,3	- 1,1
Gußeisen	- 0,03	-8,5	-15,0	-94,6

Beispiel 4

46 % Kaliumformiat
 2 % Kaliumcarbonat
 0,5 % Borax
 2 % Natriumsulfit
 0,05 % 1H-Benzotriazol
 0,05 % Natriummetasilicat

Vergleichsbeispiel 4

46 % Kaliumformiat
 2 % Kaliumcarbonat
 0,5 % Borax
 0,05 % 1H-Benzotriazol
 0,05 % Natriummetasilicat

Korrosionswerte nach ASTM D 1384-94 (Abtrag in g/m²)

	Beispiel 4		Vergleichsbeispiel 4	
Metall	unverdünnt	1:1 verdünnt	unverdünnt	1:1 verdünnt
Kupfer	-0,9	-2,2	- 5,2	- 7,5
Messing	-2,4	-5,9	- 7,5	- 9,6
Stahl	-1,6	-0,4	- 0,9	- 4,1
Gußeisen	-5,4	-6,2	-33,5	-53,8

Die Versuche zeigen eine deutliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens mit den erfindungsgemäßen Zusätzen von Sulfiten, besonders auf Stahl und Gußeisen, aber auch auf Buntmetallen. Die Frostsicherheit und die Viskosität der entsprechenden Mischungen ist aus folgendem Kenndatenvergleich ersichtlich:

Kennzahl	reines Kaliumformiat 50 Gew.-% ohne Inhibitoren	erfindungsgemäße Sole nach Beispiel 4
Frostsicherheit	-53 °C	-53 °C
Viskosität bei -40 °C	18 mm ² /s	24 mm ² /s
Temperaturstabilität -40 °C +60 °C	> 7 Tage > 7 Tage	> 7 Tage > 7 Tage

Die zugesetzte Inhibitorenkombination ist in einem Temperaturbereich von -40 bis +80 °C stabil, das heißt ohne Abscheidungen beziehungsweise Kristallbildungen.

5 Patentansprüche

1. Kühleisungen auf Basis inhibierter Alkalimetallacetate und/oder -formiate mit verbessertem Korrosionsschutz, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühleisungen 0,2 bis 5 Gew.-% Alkalisalze der schwefeligen Säure enthalten, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 2,5 Gew.-%.
2. Kühleisungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich alkalische Verbindungen, Buntmetallinhibitoren oder Silicate enthalten.
3. Kühleise nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Alkalicarbonate, Alkalihydroxide, Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate enthalten.
4. Kühleisungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Triazole, Imidazole, Benztriazole oder Mercaptobenzthiazole enthalten.
5. Kühleisungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Silikate enthalten.
6. Kühleisungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 3, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% einer alkalischen Verbindung enthalten.
7. Kühleisungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,02 bis 0,2, vorzugsweise 0,03 bis 0,1 Gew.-% Buntmetallinhibitoren enthalten.
8. Kühleisungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 0,3, vorzugsweise 0,03 bis 0,1 Gew.-% Silikate enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 677 563 A (LINDE AG) 18 October 1995 cited in the application see the whole document ---	1,2,4,7
A	DE 41 07 442 A (PAEDAGOGISCHE HOCHSCHULE HALLE) 10 September 1992 cited in the application see the whole document ---	1-5,7,8
A	EP 0 306 972 A (ESZAKMAGYAR VEGYIMUEVEK) 15 March 1989 see claims 1-3 ---	1,2,4,7
A	WO 96 26990 A (KALMAN TIBOR ;KARDOS PETER (HU); KERTI JOZSEF (HU); KERTI JOZSEFNE) 6 September 1996 see claim 1 ---	1-4,7
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1998

Date of mailing of the international search report

14/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04898

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 94-098047 XP002086519 & JP 06 049442 A (CCI KK) , 22 February 1994 see abstract ----- </p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04898

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0677563	A	18-10-1995	DE 4412954 A CZ 9500949 A HU 71983 A PL 308073 A	19-10-1995 18-10-1995 28-03-1996 16-10-1995
DE 4107442	A	10-09-1992	NONE	
EP 0306972	A	15-03-1989	DE 3871668 A FI 884135 A JP 1103684 A	09-07-1992 11-03-1989 20-04-1989
WO 9626990	A	06-09-1996	HU 76029 A AU 4888696 A CZ 9702694 A SK 118397 A	30-06-1997 18-09-1996 13-05-1998 14-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04898

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K5/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 677 563 A (LINDE AG) 18. Oktober 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,2,4,7
A	DE 41 07 442 A (PAEDAGOGISCHE HOCHSCHULE HALLE) 10. September 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-5,7,8
A	EP 0 306 972 A (ESZAKMAGYAR VEGYIMUEVEK) 15. März 1989 siehe Ansprüche 1-3 ---	1,2,4,7
A	WO 96 26990 A (KALMAN TIBOR ;KARDOS PETER (HU); KERTI JOZSEF (HU); KERTI JOZSEFNE) 6. September 1996 siehe Anspruch 1 ---	1-4,7
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 1998

Absandatedatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04898

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 94-098047 XP002086519 & JP 06 049442 A (CCI KK) , 22. Februar 1994 siehe Zusammenfassung ----- </p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04898

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0677563 A	18-10-1995	DE 4412954 A	19-10-1995
		CZ 9500949 A	18-10-1995
		HU 71983 A	28-03-1996
		PL 308073 A	16-10-1995
DE 4107442 A	10-09-1992	KEINE	
EP 0306972 A	15-03-1989	DE 3871668 A	09-07-1992
		FI 884135 A	11-03-1989
		JP 1103684 A	20-04-1989
WO 9626990 A	06-09-1996	HU 76029 A	30-06-1997
		AU 4888696 A	18-09-1996
		CZ 9702694 A	13-05-1998
		SK 118397 A	14-01-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.